

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-140346

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 20/26

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-338138

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2001

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI

KUWANO HIDEAKI

WAKIZAKA YUKIYA

KAMON YOSHIHIRO

(54) POLYMER FOR RESIST AND CHEMICALLY AMPLIFYING RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a (co)polymer for a resist and a chemically amplifying resist composition in which higher resolution can be obtained by lithography such as DUV excimer laser lithography and electron beam lithography.

SOLUTION: The (co)polymer for a resist is changed to be soluble with an alkali aqueous solution with an acid and is obtained by single polymerization of the following monomer or by copolymerization of the monomer with other monomers. The monomer has an optically active lactone skeleton such as an optical activated compound of (meth)acrylate having γ -butyrolactone ring which may have substituents on the lactone ring except for substituents containing (meth)acryloyloxy groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-140346

(P2003-140346A)

(43)公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/26		C 0 8 F 20/26	4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-338138(P2001-338138)

(22)出願日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 藤原 匡之

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成成品開発研究所内

(72)発明者 桑野 英昭

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成成品開発研究所内

(72)発明者 脇阪 幸也

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成成品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト用重合体および化学増幅型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 DUVエキシマレーザーリソグラフィー、電子線リソグラフィー等のリソグラフィーにおいて、より高い解像度が得られるレジスト用(共)重合体および化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用(共)重合体であって、ラクトン環上に(メタ)アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよいγ-ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート光学活性体等の光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用(共)重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体であって、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用（共）重合体。

【請求項2】 光学活性なラクトン骨格を有する単量体が、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよいγ-ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート

の光学活性体であることを特徴とする請求項1記載のレジスト用（共）重合体。

【請求項3】 その他の単量体が、脂環式骨格を有する単量体であることを特徴とする請求項1または2記載のレジスト用共重合体。

【請求項4】 脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のレジスト用（共）重合体。

【請求項5】 請求項1～4に記載のレジスト用（共）重合体および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適なレジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。

【0003】現在では、KrFエキシマレーザー（248nm）リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を計ったArFエキシマレーザー（193nm）リソグラフィ技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としてはF₂エキシマレーザー（157nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これらと若干異なるタイプのリソグラフィ技術として電子線リソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

【0004】このような短波長の光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル

・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0005】また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシシチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、上記樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報等が挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パターン

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体であって、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用（共）重合体である。光学活性なラクトン骨格を有する単量体は、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよいγ-ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートの光学活性体であることが好ましい。

【0008】その他の単量体としては、脂環式骨格を有する単量体であることが好ましい。脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体が好ましい。

【0009】また本発明は、このレジスト用（共）重合体および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いる光学活性なラクトン骨格を有する単量体は、ラクトン環上にビニル基含有置換基を有している必要がある。ビニル基含有置換

基としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、中でもアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基（以下、（メタ）アクリロイルオキシ基という）が好ましい。

【0011】また、本発明に用いる光学活性なラクトン骨格を有する単量体のラクトン環上には、ビニル基含有置換基以外の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基等が挙げられ、中でもアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基が好ましい。

【0012】この単量体に含まれるラクトン骨格としては、例えば、 γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環等が挙げられ、中でも γ -ブチロラクトン環が好ましい。

【0013】このような単量体としては、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよい γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートが好ましく、具体的には、（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（R）- β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、（R）- α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン等が例示できる。中でも、（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンが好ましい。

【0014】ラクトン骨格を有する単量体の光学純度は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上が特に好ましい。

【0015】また、ラクトン骨格を有する単量体は、必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる（共）重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。さらに光学活性なラクトン骨格を有する単量体を用いることで（共）重合体のコンフォメーションが変化し、レジストとしての解像性が向上すると考えている。

【0017】本発明のレジスト用（共）重合体は、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られる。その他の単量体としては、脂環式骨格を有する単量体、ヒドロキシ基、カルボキシ基やシアノ基等の極性基を有する単量体等が挙げられ、中でも脂環式骨格を有する単量体が好まし

い。ヒドロキシ基、カルボキシ基やシアノ基等の極性基を有する単量体は、共重合体の溶解性向上させることができるので、レジストとしての性能を害さない範囲で共重合することができる。その他の単量体は2種以上を組み合わせてもよい。

【0018】脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、高いドライエッチング耐性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度も付与することができる。

【0019】脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、および、これらの単量体の脂環式環上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体が好ましい。特に、1-イソボルニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートが好ましい。

【0020】本発明のレジスト用（共）重合体において、光学活性なラクトン骨格を有する単量体単位の共重合組成比は5~90mol%が好ましく、10~70mol%がより好ましく、20~50mol%が特に好ましい。

【0021】本発明のレジスト用（共）重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは3,000~30,000の範囲である。重量平均分子量は大きい程ドライエッチング耐性が向上してレジスト形状が良くなり、小さい程レジスト溶剤に対する溶解性が向上して解像度が向上する。

【0022】本発明のレジスト用（共）重合体を製造する方法としては、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が簡便で好適である。

【0023】滴下重合法に用いられる有機溶剤は特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0024】滴下重合法に用いられる重合開始剤は特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を

連鎖移動剤として併用してもよい。

【0025】滴下重合法における重合温度は特に限定されないが、50～150℃の範囲が好ましい。滴下時間は特に限定されないが、3時間以上であり、さらに滴下終了後2時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【0026】滴下重合法によって製造された酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体溶液は、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は再沈殿と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0027】その後、乾燥した（共）重合体を溶剤に溶解させる。このような溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0028】次に本発明の化学増幅型レジスト組成物について説明する。本発明の化学増幅型レジスト組成物の成分である光酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。また光酸発生剤は単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】このような光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物等が挙げられ、中でもオニ

ウム塩化合物が好適である。オニウム塩化合物としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0030】光酸発生剤として使用できる具体的な化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

【0031】光酸発生剤の使用量は用いる光酸発生剤の種類により適宜決定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部当たり、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。光酸発生剤の使用量が少なすぎると、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生じさせることが困難となるおそれがあり、また多すぎるとレジスト組成物の安定性が低下したり、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0032】さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、クエンチャー、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0033】界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフローN o. 75（共栄社化学社製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業社製）、サーフロンSC-105（旭硝子社製）、L-70001（信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。共重合体の物性測定およびレジストの評価は以下の方法で行った。

【0035】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムあるいはテトラヒドロフランを使用した。

【0036】＜共重合体の平均共重合組成比（モル％）＞ $^1\text{H-NMR}$ の測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムあるいは重アセトンを使用した。

【0037】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペース

パターン（ $L/S=1/1$ ）を $1/1$ の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0038】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ μm ）を解像度とした。

【0039】【実施例1】窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1, 4-ジオキサン20.0gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：MAdMA、分子量=234）29.3g、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：（S）-HGBMA、分子量=170、純度99%、光学純度93% ee）21.2g、1, 4-ジオキサン62.5g、アゾビスイソブチロニトリル2.1gを混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体A-1）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0040】得られたレジスト用共重合体A-1の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,400、共重合組成比はMAdMA/（S）-HGBMA=50/50モル%であった。

【0041】次いで、100重量部のレジスト用共重合体A-1、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート2重量部、溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500重量部を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1 μm のメンブランフィルターでろ過し、化学増幅型レジスト組成物溶液を調整した。

【0042】このレジスト組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5 μm のレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパ

ターンの評価結果を表1に示した。

【0043】【実施例2】（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンを（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：（R）-HGBMA、分子量=170、純度99%、光学純度93% ee）に変更した以外は実施例1と同様にしてレジスト用共重合体A-2を得た。得られたレジスト用共重合体A-2の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,300、共重合組成比はMAdMA/（R）-HGBMA=50/50モル%であった。

【0044】次いで、レジスト用共重合体A-1をA-2に変更した以外は実施例1と同様にして化学増幅型レジスト組成物溶液を調整し、レジストパターンを評価した結果を表1に示した。

【0045】【比較例1】（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンをラセミ体 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：HGBMA、分子量=170、純度99%）に変更した以外は実施例1と同様にしてレジスト用共重合体A-3を得た。得られたレジスト用共重合体A-3の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,400、共重合組成比はMAdMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0046】次いで、レジスト用共重合体A-1をA-3に変更した以外は実施例1と同様にして化学増幅型レジスト組成物溶液を調整し、レジストパターンを評価した結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

	感度（mJ/cm ² ）	解像度（ μm ）
実施例1	3.6	0.15
実施例2	3.6	0.15
比較例1	3.6	0.16

【0048】

【発明の効果】本発明のレジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物を用いることにより、より高い解像度でDUVエキシマレーザーリソグラフィ、電子線リソグラフィ等のリソグラフィを行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 加門 良啓

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC06 AD03
BE00 BE10 BG00 CB14 CB41
FA17
4J100 AL08P AL08Q BA11P BC04Q
BC08Q BC09Q BC12Q BC37Q
BC53P JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.